

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-321218

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/40

H01M 4/58

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 10-110005

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.04.1998

(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA  
HAYASHI MANABU

## (54) ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode for a secondary battery having a large electrode capacity and excellent charging and discharging cycle property.

SOLUTION: This electrode has a multiple-phase structure and is produced by depositing an alkali metal as an active material on a carrier body containing a carbonaceous material satisfying the following properties as a main component: (1) true density is 1.80 g/cm<sup>3</sup> or higher and (2) heat generation peak of the carbonaceous material in the surface layer is lower than 810° C and heat generation peak of the carbonaceous material in the core part is 810° C or higher in a differential thermal analysis.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3241321

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-321218

(43)公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/40

4/40

4/58

4/58

4/66

4/66

A

10/40

10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-110005

(62)分割の表示

特願平3-174787の分割

(22)出願日

平成3年(1991)6月20日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 二次電池用電極

(57)【要約】

【課題】 電極容量が大きく、充放電サイクル特性が優れた二次電池用負極電極を得る。

【解決手段】 多相構造を有し、下記(1)及び(2)を満足する炭素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極。

(1) 真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上である。

(2) 示差熱分析において、表層の炭素質物に対応する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 未満であり、核の炭素質物に対する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多相構造を有し、下記(1)及び(2)を満足する炭素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極。

(1) 真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上である。

(2) 示差熱分析において、少なくとも2個の発熱ピークを示し、表層の炭素質物に対応する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 未満であり、核の炭素質物に対応する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 以上である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量で充放電特性に優れた二次電池用の電極に関する。さらには、活物質がアルカリ金属、好ましくはリチウム金属である二次電池の負極電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池用電極として、ポリアセチレンなどの導電性高分子を用いることが提案されている。しかし、導電性高分子は $\text{Li}^+$ イオンのドーブ量、すなわち電極容量及び安定な充放電特性に欠ける。

【0003】また、リチウム金属をリチウム二次電池の負極電極に用いることも試みられているが、この場合には充放電サイクル特性が極めて悪いものになる。

【0004】すなわち、電池の放電時には負極体からリチウムが $\text{Li}^+$ イオンとなって電解液中に移動し、充電時にはこの $\text{Li}^+$ イオンが金属リチウムとなって再び負極体に電析するが、この充放電サイクルを反復させると、それに伴って電析する金属リチウムはデンドライト状となる。このデンドライト状の金属リチウムは極めて活性な物質であるため、電解液を分解せしめ、その結果、電池の充放電サイクル特性が劣化するという不都合が生ずる。さらにこれが成長していくと、最後には、このデンドライト状の金属リチウム電析物がセパレーターを貫通して正極体に達し、短絡現象を起こすという問題を生ずる。換言すれば、充放電サイクル寿命が短いという問題が生ずる。

【0005】このような問題を回避するために、負極電極として有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これにリチウム又はリチウムを主体とするアルカリ金属を活物質として担持せしめて構成することが試みられている。このような負極体を用いることにより、負極の充放電サイクル特性は飛躍的に改良されたが、しかし一方で、この負極電極の電極容量は、まだ満足しうる程に大きなものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる技術的背景の下に、電極容量が大きく、充放電サイクル特性が優れた二次電池用負極電極を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく、負極電極に関して鋭意研究を重ねた結果、後述する炭素質物からなる担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた電極が、上記の目的のために極めて有効であることを見出して、本発明をなすに至った。

【0008】すなわち、本発明の二次電池用電極は、多相構造を有し、下記(1)及び(2)を満足する炭素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極である。

(1) 真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上である。

(2) 示差熱分析において、少なくとも2個の発熱ピークを示し、表層の炭素質物に対応する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 未満であり、核の炭素質物に対する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 以上である。

【0009】本発明に用いられる炭素質物は、形状、繊維状などの形状のいかんによらず、その真密度とラマンスペクトルに特徴がある。

【0010】この炭素質物は、表層を形成する炭素質物と、これに内包されて核を形成する炭素質物の少なくとも2相からなる多相構造を有する。この表層を形成する炭素質物の微細構造は、上記のラマンスペクトルに寄与する。一方、真密度は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物の密度の平均値として与えられる。通常、炭素質物は密度が高くなれば、そのラマンスペクトルのピーク強度比 $R$ が小さくなる。本発明の炭素質物の特徴は、真密度が高く、しかも示差熱分析において、表層の炭素質物に対する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 未満であり、核の炭素質物に対応する発熱ピークは $810^\circ\text{C}$ 以上であることに特徴があり、それは上述の多相構造によつてはじめて可能になる。

【0011】本発明に用いられる炭素質物は、まず真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $2.00\text{ g/cm}^3$ 以上、より好ましくは $2.05\text{ g/cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上、特に好ましくは $2.15\text{ g/cm}^3$ 以上、非常に好ましくは $2.18\text{ g/cm}^3$ 以上、最も好ましくは $2.20\text{ g/cm}^3$ 以上である。

【0012】さらに、本発明に用いる炭素質物は、波長 $5145\text{ \AA}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記のようなスペクトルの特徴を有する。以下、特に断らない限り、スペクトル及びピークは上記の条件によるラマンスペクトルである。

【0013】すなわち、 $1,580\sim 1,620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_A$ 、 $1,350\sim 1,370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク $P_B$ を有する。 $P_A$ は芳香環網面の広がりが増層して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、 $P_B$ は乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピーク強度 $I_B \cdot I_A$ の比 $R (= I_B / I_A)$ は、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質繊維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど、大

きな値を示す。Rは0.4以上、好ましくは0.6以上、より好ましくは0.9以上、特に好ましくは0.90~1.5、最も好ましくは0.90~1.3である。

【0014】上述のような真密度と示差熱分析の条件を満足させる炭素質物を負極電極の担持体として用いることにより、電極容量の大きさと充放電サイクルの特性とのバランスの優れた電極を得ることができる。

【0015】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、下記のようなラマンスペクトルを有する。

【0016】すなわち、 $P_A$ の位置は結晶部分の完全性の度合によって変化する。本発明に用いられる炭素質物の $P_A$ の位置は、前述のように $1,580\sim 1,620\text{ cm}^{-1}$ であるが、好ましくは $1,585\sim 1,620\text{ cm}^{-1}$ 、より好ましくは $1,590\sim 1,620\text{ cm}^{-1}$ 、さらに好ましくは $1,595\sim 1,615\text{ cm}^{-1}$ 、特に好ましくは $1,600\sim 1,610\text{ cm}^{-1}$ の範囲である。

【0017】ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用いられる炭素質物の $P_A$ の半値半幅は、好ましくは $25\text{ cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $27\text{ cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $30\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 、特に好ましくは $35\sim 55\text{ cm}^{-1}$ である。

【0018】 $P_B$ は通常、 $1,360\text{ cm}^{-1}$ にピークを有する。 $P_B$ の半値半幅は、好ましくは $20\text{ cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $20\sim 150\text{ cm}^{-1}$ 、さらに好ましくは $25\sim 125\text{ cm}^{-1}$ 、特に好ましくは $30\sim 115\text{ cm}^{-1}$ 、最も好ましくは $40\sim 110\text{ cm}^{-1}$ である。

【0019】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、X線広角回折の回折図において、前述の多相構造に対応して、少なくとも2個の回折線のピークを有することが好ましい。

【0020】すなわち、前述の表層部分の結晶構造に対応する回折線のピークとして、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が好ましくは $3.45\text{ \AA}$ 以上、より好ましくは $3.47\text{ \AA}$ 以上、さらに好ましくは $3.49\sim 3.75\text{ \AA}$ 、特に好ましくは $3.50\sim 3.70\text{ \AA}$ 、最も好ましくは $3.56\sim 3.60\text{ \AA}$ である。またc軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ )が、好ましくは $150\text{ \AA}$ 未満、より好ましくは $100\text{ \AA}$ 以下、さらに好ましくは $7\sim 70\text{ \AA}$ 、特に好ましくは $10\sim 40\text{ \AA}$ 、最も好ましくは $12\sim 30\text{ \AA}$ である。

【0021】一方、表層に内包される核の部分の炭素質物の構造に対応する回折線のピークとして、 $d_{002}$ が好ましくは $3.45\text{ \AA}$ 未満、より好ましくは $3.36\sim$  \*

$$V_{liq} = (P_{atm} \cdot V_{ads} \cdot V_m) / RT \quad (1)$$

【0029】ここで、 $P_{atm}$ とTはそれぞれ大気圧力(kgf/cm<sup>2</sup>)と絶対温度(K)であり、Rは気体常数である。 $V_m$ は吸着したガスの分子容積(窒素では $34.7\text{ cm}^3/\text{mol}$ )である。

【0030】本発明に用いる炭素質物は、上述のようにして求めた全細孔容積が $1.5 \times 10^{-3}\text{ ml/g}$ 以上である

\* $3.42\text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $3.37\sim 3.41\text{ \AA}$ 、特に好ましくは $3.37\sim 3.40\text{ \AA}$ である。また $L_c$ が、好ましくは $150\text{ \AA}$ 以上、より好ましくは $180\text{ \AA}$ 以上、さらに好ましくは $190\sim 500\text{ \AA}$ 、特に好ましくは $200\sim 300\text{ \AA}$ である。

【0022】また、本発明に用いられる炭素質物は、示差熱分析においても、多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークを示すことが好ましい。すなわち、表層の炭素質物に対応するピークは、好ましくは $810^\circ\text{C}$ 未満、より好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以上、 $800^\circ\text{C}$ 未満、さらに好ましくは $650^\circ\text{C}$ 以上、 $800^\circ\text{C}$ 未満、特に好ましくは $700^\circ\text{C}$ 以上、 $800^\circ\text{C}$ 未満である。核の炭素質物に対応するピークは、好ましくは $810^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $820^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $850\sim 1,000^\circ\text{C}$ である。

【0023】本発明に用いられる炭素質物は、粒状、繊維状などの任意の形状をとりうるが、粒状又は繊維状が好ましく、粒状であることが特に好ましい。粒状の場合、体積平均粒径が、好ましくは $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0024】繊維状の場合、直径が好ましくは $1\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、長さが好ましくは $10\text{ mm}$ 以下、より好ましくは $5\text{ mm}$ 以下である。

【0025】また、本発明に用いられる炭素質物は、BET法を用いて測定した比表面積が、好ましくは $1\sim 1,000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $2\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $3\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0026】さらに、この炭素質物は、内部に細孔を有することが好ましい。全細孔容積及び後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量(ないしは脱離ガス量)を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。

【0027】全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0 = 0.995$ で吸着したガスの全量から求める。

P : 吸着ガスの蒸気圧(mmHg)

40  $P_0$  : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧(mmHg)

【0028】吸着した窒素ガス量( $V_{ads}$ )より、下記(1)式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量( $V_{liq}$ )に換算することで、全細孔容積を求める。

ことが好ましい。より好ましくは全細孔容積が $2.0 \times 10^{-3}\text{ ml/g}$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-3}\sim 8 \times 10^{-2}\text{ ml/g}$ 、特に好ましくは $4.0 \times 10^{-3}\sim 3 \times 10^{-2}\text{ ml/g}$ である。

【0031】平均細孔半径( $r_p$ )は、上述の(1)式より求めた $V_{liq}$ と、BET法で得られた比表面積Sか

ら、下記(2)式を用いて計算することで求める。なお、ここで細孔は円筒状であると仮定する。

$$y_p = 2V_{liq} / S \quad (2)$$

【0032】このようにして、窒素ガスの吸着から求めた炭素質物の平均細孔半径( $y_p$ )は、8~100Åであることが好ましい。より好ましくは10~80Å、さらに好ましくは12~60Å、特に好ましくは14~40Åである。

【0033】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、水銀ポロシメーターによる細孔容積が、好ましくは0.05ml/g以上、より好ましくは0.10ml/g以上、さらに好ましくは0.15~2ml/g、特に好ましくは0.20~1.5ml/gである。

【0034】本発明に用いる炭素質物は、例えば下記の方法で合成することができる。すなわち、まず有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300~3,000℃の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行い、X線広角回折図において $d_{002}$ が3.45Å未満、真密度が2.00g/cm<sup>3</sup>を越え、好ましくは2.05~2.23g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは2.10~2.23g/cm<sup>3</sup>の炭素質物を得る。この炭素質物は、粒状、繊維状など、任意の形状をとることができる。

【0035】ついで、上記のようにして得られた炭素質物を核として、有機化合物を不活性ガス流下に加熱して分解し、炭素化して、上記の核の表面上に新しい炭素質物の表層を形成させる。

【0036】あるいは、天然黒鉛又は人造黒鉛の粒子を核として用い、同様の方法で表層を形成させてもよい。

【0037】核となる炭素質物の表面に、表層を形成させる方法としては、次のような方法があり、任意に選択することができる。

(1)比較的低分子の有機化合物、例えば炭素数が20程度以下のパラフィン、オレフィン、芳香族化合物などを熱分解して、表層の炭素質物を堆積させる。(2)核となる炭素質物の表面を有機高分子化合物で被覆し、固相で熱分解して炭素質物を形成させる。

(3)縮合多環式炭化水素を加熱し、液相で核となる炭素質物に接触させながら熱分解して、表層の炭素質物を形成させる。

【0038】特に核となる炭素質物の表面で、縮合多環式炭化水素を加熱する方法において、メソフェーズと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、表層の炭素質物を形成することが好ましい。

【0039】表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300~2,000℃が好ましい。

【0040】このようにして、多相構造を有し、示差熱分析において、表層の炭素質物に対応する発熱ピークは810℃未満であり、核の炭素質物に対応する発熱ピー

クは810℃以上であり、真密度が1.80g/cm<sup>3</sup>以上の、本発明に用いられる炭素質物を得ることができる。

【0041】こうして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核が好ましくは20~99重量%、より好ましくは30~95重量%、さらに好ましくは40~90重量%、特に好ましくは50~85重量%、最も好ましくは60~85重量%であり；表層が好ましくは1~80重量%、より好ましくは5~70重量%、さらに好ましくは10~60重量%、特に好ましくは15~50重量%、最も好ましくは15~40重量%である。

【0042】このような炭素質物は、1個ないし複数個の粒状又は繊維状の炭素質物からなる核が、別の結晶構造を有する粒状又は繊維状の炭素質物からなる表層に内包される構造をとる。その形状の模式図の例を図1に示す。

【0043】核は、体積平均粒径が好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、さらに好ましくは1~15μmである。これを内包して形成される表層を含む複合多相炭素質物において、その全径に対する核の粒径の比 $r$ は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.7以上である。

【0044】また、核を包む表層の厚みは、好ましくは100Å~5μm、より好ましくは150Å~4μm、さらに好ましくは200Å~2μmである。

【0045】本発明に用いられる炭素質物を得るための出発物質としては、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、又は1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば1,2,4,5-テトラカルボン酸、その二無水物又はそのジイミドなどの誘導体を挙げることができる。

【0046】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解に

よって生成するアスファルト分解ピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。

【0047】さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素も用いられる。

【0048】さらに、セルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ（ $\alpha$ -ハロゲン化アクリロニトリル）などのアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；ポリアセチレン、ポリ（ $p$ -フェニレン）などの共役系樹脂のような任意の有機高分子化合物を挙げることができる。

【0049】あるいは、出発原料としてカーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進め、本発明に用いる炭素質物とすることもできる。核を形成する炭素質物としては、前述のように、天然黒鉛又は人造黒鉛を用いることもできる。

【0050】本発明に用いる炭素質物は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

【0051】① ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースなどの樹脂状高分子。

② スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③ スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④ シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2又は4~12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤ アルカリ金属イオン、特にLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0052】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側

鎖にポリエーテル鎖、特にポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。

【0053】このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、特に好ましくは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上である。

【0054】本発明に用いる炭素質物と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などが挙げられる。

【0055】繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）であることが特に好ましい。

【0056】炭素質物と結着剤との混合割合は、炭素質物100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。

【0057】さらに、上記の混合物に、活物質であるアルカリ金属、とりわけリチウムと合金を形成しうる金属、例えばアルミニウムを混合して用いることができる。あるいはそのような金属とアルカリ金属、とりわけリチウムとからなる合金、例えばリチウムアルミニウム合金を混合して用いることもできる。このような金属ないし合金は、粒子状でも、炭素質物の表面をコーティングした薄層の形態でも、あるいは炭素質物の内部に包含される形態であっても差し支えない。

【0058】このような金属ないし合金の配合割合は、炭素質物100重量部に対して、金属ないし合金が好ましくは70重量部以下、より好ましくは5~60重量部、さらに好ましくは10~50重量部、特に好ましくは15~40重量部である。

【0059】本発明に用いる炭素質物は、前述の結着剤との混合物；あるいはさらに上述のような活物質と合金を形成しうる金属又は活物質と該金属との合金を配合してなる混合物からなる電極材料とし、該電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、これらの成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0060】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、又は組立の際に担持させること

ができる。

【0061】担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。例えば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電解含浸する方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。

【0062】あるいは、リチウム金属と電極成形体を電氣的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることが好ましい。

【0063】このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、特に好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。

【0064】このような電極材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

【0065】正極体の材料は、特に限定されないが、例えば、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$  などである。また、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  などの酸化物； $\text{CuS}$ 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$  などの硫化物； $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$  などのリン、イオウ化合物； $\text{VSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_3$  などのセレン化合物などを用いることもできる。

【0066】また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーを用いることができる。

【0067】電解液を保持するセパレーターは、一般に、保液性に優れた材料、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布などを使用して、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフランなどの非プロトン性有機溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$  などの電解質を溶解させ

た所定濃度の非水電解液を含浸させる。

【0068】また、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンの導電体である固体電解質を、正極体と負極体との間に介在させることもできる。

【0069】

【作用】このようにして構成された電池では、負極電極においては充電時に担持体に活物質イオンが担持され、放電時には担持体中の活物質イオンが放出されることによって、充放電の電極反応が進行する。

【0070】一方、正極においては、金属カルコゲン化合物を用いた場合、充電時に正極体に活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンが担持されることで、充放電の電極反応が進行する。

【0071】あるいは、正極にポリアニリンなどの導電性ポリマーを用いた場合には、充電時に活物質イオンの対イオンが正極体に担持され、放電時に活物質イオンの対イオンが正極体から放出されることで電極反応が進行する。

【0072】以上のように、正極体、負極体の電極反応の組み合わせで、電池としての充放電に伴う電池反応が進行する。

【0073】

【発明の効果】本発明の電極材料は、前述のような炭素質物を主成分として用いることにより、電極成形体に賦形されて二次電池用の電極として用いられたときに、電極容量が大きく、充放電サイクル特性の優れた特性を発揮する。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。これらの例中、部はすべて重量部を表わす。

【0075】なお、以下の実施例において行ったX線広角回折、真密度の測定、及び示差熱分析は、次のようにして行った。

【0076】「X線広角回折」

(1) (002)面の面間隔( $d_{002}$ )

炭素質材料が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として加えて混合し、試料セルにつめ、グラファイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏向因子、吸収因子、原子散乱因子などに関する補正は行わず、次の簡便法を用いた。すなわち(002)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面の補正曲線を得た。この曲線のピーク高さの3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回折曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回折角の2倍と

し、CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ から次式のブラッグ式によって $d_{002}$ を求めた。

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad [\text{\AA}]$$

ただし  $\lambda: 1.5418 \text{\AA}$

$\theta: d_{002}$ に相当する回折角

【0077】(2) c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)  
前項で得た補正回折曲線において、ピーク高さの半分の位置におけるいわゆる半値幅 $\beta$ を用いて、c軸方向の結晶子の大きさを次式より求めた。

$$Lc = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad [\text{\AA}]$$

【0078】形状因子Kには0.90を用いた。 $\lambda$ 及び $\theta$ については前項と同じ意味である。

【0079】「真密度」湯浅アイオニクス(株)製のマルチピクノメーターを用い、ヘリウムガスによるガス置換法によって測定した。

【0080】「示差熱分析」セイコー電子工業(株)製の熱分析システムSSC5000を用い、空気を流しながら昇温速度10℃/minで測定した。

#### 【0081】実施例1

##### (1) 炭素質物の合成

ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100mgを、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で2,800℃まで昇温し、その温度に1時間保持した。

【0082】このようにして形成された炭素質物は、X線広角回折において、 $d_{002}$ が3.39Å、Lcが250Åであった。また真密度は2.20g/cm<sup>3</sup>、平均粒径は5μmであった。

【0083】この炭素質物の粒子とペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物の粉末を混合し、10℃/minの昇温速度で570℃まで昇温し、570℃で30分間保持することによって該二無水物を昇華さ

せ、熱分解を行うことにより、上述の炭素質物の粒子を核として、その表面に新しく炭素質物の表層を形成した。さらに10℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、その温度に30分間保持して、表層炭素質物の形成を完成した。この結果として、核の炭素質物50重量部と表層炭素質物が50重量部からなる炭素質物粒子が得られた。

【0084】このようにして得られた炭素質物は、前述の測定法による真密度が2.10g/cm<sup>3</sup>であった。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1,600cm<sup>-1</sup>と1,360cm<sup>-1</sup>にピークを有し、この両者のピーク強度比Rは1.0であった。また、示差熱分析で824℃、769℃、662℃、630℃にピークを示した。

#### 【0085】(2) 電極成形体の作成

(1)によって得られた多相構造の炭素質物の粒子95重量部に、ポリエチレン粉末5重量部を混合し、混合物をニッケル金網上に圧着して、厚み0.25mmのシート状電極を作成した。これを真空中で130℃に加熱することによって乾燥して、電極成形体を得た。この成形体中の炭素質物の量は17mgであった。

#### 【0086】(3) 電極評価

ガラスセルに濃度1モル/リットルのLiClO<sub>4</sub>のプロピレンカーボネート溶液を入れ、このセルの上部から、(2)で作成した電極成形体をつるして一方の電極とした。これに対向する電極として、リチウム金属をニッケル金網に圧着して得た電極を用いた。

【0087】両電極の間に、5mA定電流で0Vまで充電し、1.5Vまで放電する操作を繰り返した。3サイクル目と30サイクル目の性能を表1に示す。

#### 【0088】

##### 【表1】



表1

	3 サイクル			30 サイクル		
	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)
実施例1	4.1	4.0	98	4.1	4.0	98
比較例1	0.5	0.4	80	0.4	0.3	75
比較例2	3.2	3.1	97	3.2	3.1	97
比較例3	1.0	0.9	90	1.0	0.9	90
実施例2	4.0	3.9	98	4.0	3.9	98
実施例3	4.3	4.2	98	4.3	4.2	98

## 【0089】比較例1

ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100mgを、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で2,800℃まで昇温し、その温度に1時間保持した。

【0090】このようにして形成された炭素質物は、真密度が2.21g/cm<sup>3</sup>であり、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルは、1,580cm<sup>-1</sup>と1,360cm<sup>-1</sup>にピークを有し、ピーク強度比Rは0.20であった。また、示差熱分析で863℃を中心にピークを示した。

【0091】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして電極成形体を作成し、これを用いて、実施例1と同様に電極評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0092】比較例2

ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物の粉末約100mgを、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。

【0093】このようにして形成された炭素質物は、真密度が1.85g/cm<sup>3</sup>であり、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルは、1,600cm<sup>-1</sup>と1,360cm<sup>-1</sup>にピークを有し、ピーク強度比Rは1.0であった。また、示差熱分析で762℃と671℃にピークを示した。

【0094】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして電極成形体を作成し、これを用いて、実施例1と同様に電極評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0095】比較例3

比較例1で合成した炭素質物80重量部と、比較例2で合成した炭素質物20重量部を混合した。この混合炭素質物の真密度は2.14g/cm<sup>3</sup>、ピーク強度比Rは0.36であった。また、示差熱分析で799℃を中心に1本のピークを示した。

【0096】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして電極成形体を作成し、これを用いて、実施例1と同様に電極評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0097】実施例2

比較例1で合成した炭素質物の粒子を、アセトンにポリ(α-フルオロアクリロニトリル)を溶解させた溶液に浸漬して、該炭素質物の表面をポリ(α-フルオロアクリロニトリル)で被覆した。これを、窒素気流中において、10℃/minの昇温速度で900℃まで昇温し、その温度に30分間保持した。これをさらに20℃/minの昇温速度で1,600℃まで昇温し、その温度に1時間保持した。このようにして、核が53重量部、表層が47重量部からなる炭素質物の粒子が得られた。

【0098】このようにして得られた炭素質物は、真密度が2.08g/cm<sup>3</sup>であり、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルは、1,600cm<sup>-1</sup>と1,360cm<sup>-1</sup>にピークを有し、ピーク強度比Rは1.0であった。また、示差熱分析で824℃と778℃にピークを示した。

【0099】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして電極成形体を作成し、これを用いて、実施例1と同様に電極評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0100】実施例3

縮合多環式炭化水素の混合物であるピッチをトルエンに溶解させた溶液に、比較例1で合成した炭素質物の粒子

を浸漬して、該炭化水素の表面をピッチで被覆した。これを窒素気流中において、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $1,100^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、その温度に30分間保持した。このようにして、核が65重量部、表層が35重量部からなる炭素質物の粒子が得られた。

【0101】このようにして形成された炭素質物は、真密度が $2.16\text{g}/\text{cm}^3$ であり、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルは、 $1,600\text{cm}^{-1}$ と $1,360\text{cm}^{-1}$ にピークを有し、ピーク強度比Rは0.92であった。また、示差熱分析で $823^{\circ}\text{C}$ と $767^{\circ}\text{C}$ にピークを示した。

【0102】このようにして得られた炭素質物を用いて、実施例1と同様にして電極成形体を作成し、これを用いて、実施例1と同様に電極評価を行った。その結果を表1に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる炭素質物の多相構造の例を示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 核  
2 表層

【図1】

